



TITLE:

# A study on nonhumidified fuel cells using fluorohydrogenate ionic liquids( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

KIATKITTIKUL, PISIT

---

CITATION:

KIATKITTIKUL, PISIT. A study on nonhumidified fuel cells using fluorohydrogenate ionic liquids. 京都大学, 2015, 博士(エネルギー科学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19090>

RIGHT:

許諾条件により本文は2015/10/01に公開; 許諾条件により要旨は2015/10/01に公開

( 続紙 1 )

京都大学	博士（エネルギー科学）	氏名	Kiatkittikul Pisit (キアットキッティクル ピシット)
論文題目	A study on nonhumidified fuel cells using fluorohydrogenate ionic liquids (フルオロハイドロジェネートイオン液体を用いた無加湿燃料電池に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、フルオロハイドロジェネートイオン液体(FHIL)を用いた無加湿燃料電池の発電性能向上を目指し、様々な電解質膜と電極材料について物理的、構造的、電気化学的性質を検討し、その結果について論じた結果をまとめたもので、全 8 章からなっている。</p> <p>第 1 章は序論で、現在のエネルギー問題を見据えた上で、既存の固体高分子形燃料電池の課題である加湿必要性に起因する狭い運転温度域(0-100 °C)について述べている。また、イオン液体が、難燃性、高い電気化学安定性、広い液相温度域を持ち、電解質として優れていることを説明している。特に、本研究で扱うフルオロハイドロジェネートイオン液体の特徴を、高い導電率及び無加湿燃料電池の電解質膜への適性(すなわちフルオロハイドロジェネート形燃料電池、FHFC)という観点からまとめている。さらに本研究の意義、目的及び各章の内容について述べている。</p> <p>第 2 章は、本研究で用いた化合物の合成や分析手法をはじめ、実験方法全般について述べている。特に非水系での物質の取扱い、イオン液体・電解質膜の合成、合金電極の作製、機器分析(熱分析、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析など)、電気化学測定、発電試験の詳細を記述している。</p> <p>第 3 章は、EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>F (EMPyr=<i>N</i>-ethyl-<i>N</i>-methylpyrrolidinium)イオン液体と HEMA (2-hydroxyethylmethacrylate)ポリマーとのコンポジット膜を電解質として用いた無加湿燃料電池について述べている。ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製多孔質支持体に EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>-HEMA の混合液を含浸させ、熱重合させることで FHIL-ポリマーコンポジット電解質膜が作製された。作製した膜は 170 °C まで熱的に安定であり、高い導電率を有していた。この膜を用いた単セルは無加湿で発電でき、室温から温度上昇とともに出力が増加したが、80 °C 以上では逆に出力が低下した。原因としては、温度上昇に伴い電解質膜が軟化し、ガス拡散電極(GDE)のガス流路を塞ぐことが断面 SEM 観察の結果より明らかになった。</p> <p>第 4 章は、第 3 章からの問題である電解質の軟化による GDE でのガス流路閉塞を解決するための検討について述べている。この問題を解決するためには、電解質膜の高温での機械的強度向上が必要であり、このために従来電解質支持体として使用していた PTFE 製多孔質膜の代わりに、高温での機械的強度の優れたポリイミド(PI)製多孔質膜が使用された。作製した膜を用いた単セルでは、無加湿で 120 °C まで温度上昇に伴って出力が向上し、安定性及び再現性</p>			

に優れた電解質膜を得られたことが示された。さらに、断面 SEM 観察の結果は膜-電極接合体(MEA)の構造が発電試験後でも正常に保持されたことが示された。

第 5 章では、キャスト法により作製した EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>F イオン液体と PVdF-HFP (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))コポリマーとのコンポジット膜の物性及びそれらを用いた単セルの発電性能について述べている。作製した電解質膜の表面は非常に粗く、従来の FHIL-ポリマーコンポジット電解質膜より高い有効表面積を持つと考えられた。EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>F/PVdF-HFP(7:3 重量比)コンポジット膜を用いた単セルの場合、50 °C では 103 mW cm<sup>-2</sup>の最大出力密度が得られた。これは、これまでの FHFC の中で最も高い発電性能であった。

第 6 章では、様々なカチオン種からなる FHIL を電解質として用い、25 °C での酸素還元反応(ORR)特性に与えるカチオン種の影響について述べられている。それぞれの FHIL 中にて ORR の活性化支配電流密度を求めた結果、EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>F 中において最も ORR が速やかに進行することが明らかになった。さらに、EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>F 中では電極に被毒影響を与える H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 発生割合も比較的に低いことも分かった。よって、EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>F が FHFC 用電解質として最適であることが確認された。

第 7 章では、様々な白金合金電極の EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>F 中における ORR 活性について述べられている。EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>F 中に十分に酸素ガスをバブリングして飽和させ、25–60 °C で電気化学測定を行った。作用極として、高周波スパッタによって成膜した Pt および Pt-Fe、Pt-Co、Pt-Ni 合金が使われた。結果として、Pt-Fe は Pt、Pt-Co、Pt-Ni と比べて ORR 活性が高いことが分かった。また、ORR 活性を評価した後の合金について分析したところ、Pt-Fe は Fe が電解質中に溶出し、表面がナノ多孔質構造を持つ白金へ変化していた。このナノ多孔質白金が大きな表面積を有するため、高い ORR 活性を示すことが示唆された。

第 8 章では総括として、本論文で得られた成果について要約している。

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、無加湿で作動できるフルオロハイドロジェネート形燃料電池(FHFC)の発電性能向上を目指し、電解質膜が発電性能に及ぼす影響、さらにイオン液体及び電極触媒が ORR 特性に与える影響をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1) EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>F イオン液体と HEMA ポリマーとのコンポジット膜を作製した。170 °C まで熱的に安定であり、高い導電率を持つ膜が得られた。この膜を用いた単セルは無加湿で発電できたが、80 °C 以上では出力密度が低下した。原因としては、温度上昇に伴い電解質膜が軟化し、GDE のガス流路を塞ぐことが断面 SEM 観察の結果より明らかになった。この問題に対して、電解質支持体として使用していた PTFE 製多孔質膜の代わりに、高温での機械的強度の優れた PI 製多孔質膜を使用することで解決できることを示した。

2) EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>F イオン液体と PVdF-HFP コポリマーとのコンポジット膜をキャストリング法で作製した。EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>F/PVdF-HFP(7:3 重量比)コンポジット膜を用いた単セルの場合、50 °C で 103 mW cm<sup>-2</sup> の最大出力密度が得られた。これは、これまでの FHFC の中で最高の出力密度であった。

3) 様々なカチオン種からなる FHIL を電解質として用い、ORR 特性に与えるカチオン種の影響について検討を行った。結果として、EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>F が最も高い ORR 電流を与え、FHFC 用電解質として最適であることが分かった。また、さらなる ORR 速度向上を目指し、EMPyr(FH)<sub>1.7</sub>F 中における白金及び白金合金触媒の ORR 活性について評価を行った。今回調べた触媒の中では、Pt-Fe が最も高い ORR 活性を持つことが示された。

以上、本研究はフルオロハイドロジェネート形燃料電池の無加湿作動における発電性能を大きく向上させたものであり、さらに各電解質と電極材料使用の最適性を示した。エネルギー科学の分野に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 2 月 26 日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 2015 年 10 月 1 日以降